

## Экстрагирование и определение фенола в почве методом газовой хроматографии

**\*И.В. Груздев<sup>1</sup>, О.М. Зуева<sup>1</sup>, Е.С. Титова<sup>1</sup>, В.В. Сталюгин<sup>2</sup>,  
Б.М. Кондратенко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,

Российская Федерация, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

<sup>2</sup>Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,  
Российская Федерация, 167005, Сыктывкар, ул. Петрозаводская, 12

\*Адрес для переписки: Груздев Иван Владимирович, e-mail: [gruzdev@ib.komisc.ru](mailto:gruzdev@ib.komisc.ru)

Поступила в редакцию 16 февраля 2018 г., после исправления – 22 февраля 2018 г.

Существующие подходы к экстрагированию фенола из почвы различаются природой экстрагирующей смеси и режимом проведения этой процедуры. Рекомендации по условиям экстракции фенола противоречивы, не обсуждается и возможность разрушения органического вещества почвы в процессе извлечения аналита. Показано, что при экстрагировании фенола кислыми или щелочными водными растворами, гумусовые вещества почвы деструктируют и продуцируют фенол, что приводит к существенному завышению результатов количественного химического анализа. Для экстрагирования фенола из почвы предложены водно-этанольные смеси, не оказывающие жесткого воздействия на органическое вещество почвы при сохранении хорошей смачиваемости образца и высокой растворимости фенола в экстрагенте. Установлены условия, при которых для разных типов почв достигается максимальное извлечение фенола без разрушения почвенной матрицы – экстрагирование водно-этанольной смесью ( $\phi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$  об.) в режиме механического перемешивания в течение двух часов. Для повышения селективности и чувствительности определения фенола в экстракте проводится получение его бромпроизводного (2,4,6-трибромфенол) и последующий газохроматографический анализ с галогенселективным детектором электронного захвата. Диапазон измерений массовой доли фенола в почве от 0.01 до 10 мг/кг, относительная погрешность измерений в этом диапазоне не превышает 35 %.

**Ключевые слова:** фенол, почва, экстракция, химическая модификация, газовая хроматография

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2018, vol. 22, no. 1, pp. 44-50

DOI: 10.15826/analitika.2018.22.1.006

## Extraction and gas-chromatographic determination of phenol in soil

**\*I.V. Gruzdev<sup>1</sup>, O.M. Zueva<sup>1</sup>, E.S. Titova<sup>1</sup>, V.V. Staliugin<sup>2</sup>, B.M. Kondratenok<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Biology of Komi Scientific Centre of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
(IB Komi SC UB RAS), Kommunisticheskaya st., 28, Syktyvkar, 167982, Russian Federation

<sup>2</sup>Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin,  
Petrozavodskaya st., 12, Syktyvkar, 167005, Russian Federation

\*Corresponding author: Ivan V. Gruzdev, e-mail: [gruzdev@ib.komisc.ru](mailto:gruzdev@ib.komisc.ru)

Submitted 16 February 2018, received in revised form 22 February 2018

Existing techniques for the phenol extraction from the soil differ in the nature of the extractant mixture and in the mode of carrying out this procedure. The recommendations on the conditions for the phenol extraction are contradictory. The known techniques imply the extraction of the phenol with organic solvents, aqueous/organic, or aqueous solutions. The use of microwave or ultrasonic fields are recommended to ensure the complete extraction. However, the possibility of attaining maximum extraction of phenol without the destruction of the organic matrix of the soil has not been discussed. We have demonstrated that during phenol extraction with acidic or alkaline aqueous solutions the humic substances of the soil are destroyed.

Humic substances destruction produces phenol, and thus distorts the results of the quantitative chemical analysis. The use of water/ethanol mixtures for the phenol extraction from the soil were proposed. These mixtures do not exert a harsh effect on the organic matter of the soil, while moisturizing the soil and dissolving the phenol well. The optimum conditions for the phenol extraction from the soil were established. They occurred during the extraction with a water/ethanol mixture ( $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$  vol.) under the mechanical stirring for two hours. To increase the selectivity and sensitivity of the determination of phenol in the extract, the preliminary bromination to obtain Phenol bromoderivative (2,4,6-tribromophenol) was used with the subsequent gas chromatographic analysis with a halogen-selective electron-capture detector. A procedure was developed for the phenol determination in the soil of 0.01 to 10 mg/kg, the relative error of measurement in this range did not exceed 35%.

**Keywords:** phenol, soil, extraction, chemical modification, gas chromatography

## ВВЕДЕНИЕ

Фенол относится к числу самых распространенных в окружающей среде органических веществ, что связано с уникальностью его физико-химических свойств. В природе фенол обнаруживают в различных растениях, почвах, торфах, каменных углях и сланцах [1]. Основные антропогенные источники поступления фенола в биосферу – отходы предприятий деревообрабатывающей промышленности, органического синтеза и нефтехимии.

Учитывая высокую токсичность фенола и способность ингибировать рост растений, его накопление в почве может приводить как к деформации процесса почвообразования, так и к нарушению функционирования природных экосистем в целом. Определение фенола в почве обязательно при проведении экологического мониторинга, что отражено в ряде нормативных документов [2-4].

Известные методики определения фенола в почвах предусматривают его извлечение органическими растворителями [5-8], водно-органическими смесями [9-12], водными растворами различной кислотности [13-17] или диоксидом углерода в сверхкритическом состоянии [18]. Сравнительный анализ способов извлечения в большинстве случаев отсутствует, не обсуждается и корректность получаемых результатов определения фенола в связи с возможным разрушением органического вещества почвы в процессе экстрагирования. Предполагается, что при гидролитической или биохимической деструкции гумусовых веществ, а также в результате их прямого окисления может происходить продуцирование веществ более простого строения – прежде всего алифатических и ароматических кислот [19, 20]. Следует отметить, что для повышения эффективности извлечения фенола из почвы применяются водные растворы сильных кислот [14, 15] или оснований [7, 13, 16, 17], ультразвуковое [5, 7, 17] или микроволновое [8-11] излучение, а также нагревание экстрагента [6, 15, 16]. Такое жесткое воздействие на гумусовые вещества почвы в процессе подготовки пробы к анализу может вызывать продуцирование фенола, что ведет к получению несопоставимых результатов при его определении и ошибочной оценке состояния окружающей среды при проведении экологического мониторинга (табл. 1).

Цель данной работы – проведение сравнительного анализа существующих методик экстрагирования фенола из почвы и выбор оптимальной экстракционной схемы, обеспечивающей достижение максимальной степени извлечения фенола без разрушения органической почвенной матрицы.

На стадии инструментального анализа фенола в почве, как правило, применяется газовая хроматография с масс-спектрометрическим [7, 8, 12, 16] или пламенно-ионизационным [8, 14, 18] детектором и жидкостная хроматография со спектрофотометрическим детектором [9-11]. Пределы обнаружения фенола в почве хроматографическими методами варьируют в широком диапазоне от 0.01 до 10 мг/кг.

В отличие от известных методик, при определении содержания фенола в экстракте из образца почвы нами реализована концепция [21], предполагающая проведение бромирования фенола и последующий газохроматографический анализ с галогенселективным детектором электронного захвата (ГХ-ДЭЗ). Получение бромпроизводного фе-

**Таблица 1**

Результаты определения фенола в образцах почвы с использованием различных экстрагентов ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

**Table 1**

Quantification of phenol in soil samples using various extractants ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Экстрагент*	Фенол, мг/кг	
	органо-генный горизонт	минеральный горизонт
Раствор щелочи, $c(\text{KOH}) = 0,1$ моль/дм <sup>3</sup>	$15.5 \pm 1.6$	$2.7 \pm 0.3$
Раствор кислоты, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$ моль/дм <sup>3</sup>	$2.5 \pm 0.3$	$0.46 \pm 0.05$
Вода	$0.9 \pm 0.2$	$0.07 \pm 0.02$
Водно-спиртовая смесь, $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 50\%$	$1.7 \pm 0.3$	$0.23 \pm 0.03$

Примечание: \* – механическое перемешивание: 100 колебаний/мин, 2 ч.

нола (2,4,6-трибромфенол) позволяет значительно повысить селективность и чувствительность его определения и достигнуть пределов обнаружения на уровне 0.005 мг/кг. Кроме того, для устранения мешающего влияния гумусовых веществ, перешедших в экстракт из почвы, на результаты количественного анализа фенола, проводится их удаление методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия [22].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы и растворители.** В работе были использованы серная кислота «ос.ч.»; сульфат меди (II) пентагидрат «х.ч.»; тиосульфат натрия «х.ч.»; бромид калия «х.ч.»; бромат калия «х.ч.»; спирт этиловый ректификованный; толуол «ч.д.а.»; фенол (ГСО 7270-96); 2,4,6-трихлорфенол (Sigma-Aldrich); оксид алюминия (Sigma-Aldrich); вода деионизованная (PURELAB).

Бромную воду, применяемую для бромирования фенола, получали в необходимых количествах непосредственно перед анализом из бромид-броматной смеси.

**Оборудование.** Исследование выполнено на оборудовании ЦКП «Хроматография» Института биологии Коми НЦ УрО РАН. Анализ органических экстрактов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 50000.2» (Хроматэк, Россия) с детектором электронного захвата и программным обеспечением «Хроматэк Аналитик 2.5». Содержание углерода органических соединений в экстрактах из почвы определяли на анализаторе TOC-VCPH/CPN (Shimadzu, Япония). В качестве вспомогательного оборудования при проведении экстракции использовали ультразвуковую ванну Branson 5510 (США) и перемешивающее устройство ПЭ 6410М (Экрос, Россия).

**Условия хроматографического анализа.** Разделение соединений проводили на кварцевой капиллярной колонке HP-5 (25 м × 0.2 мм × 0.33 мкм) с полиметилфенилсилоксановой неподвижной фазой (5 % фенильных групп). Условия газохроматографического разделения: температура детектора – 320 °С, температура испарителя – 320 °С, температура термостата колонок – 180 °С, давление газа-носителя (азот) на входе колонки – 100 кПа, поддув ДЭЗ (азот) – 20 см<sup>3</sup>/мин, деление потока 1:50.

**Пробоподготовка.** Для проведения исследований были использованы пробы органогенного (O<sub>1</sub>) и минерального (A<sub>2</sub>B) горизонтов торфяно-глеевой почвы. Химический состав минеральной основы обоих горизонтов близок, а содержание органического вещества различается не менее чем на порядок.

Навеску почвы отбирали в коническую колбу объемом 100 см<sup>3</sup>; масса навески для органогенных горизонтов составляла 0.5–2 г, для минеральных – 2–5 г. В колбу приливали 25 см<sup>3</sup> экстрагента и получали экстракт с использованием перемешивающего

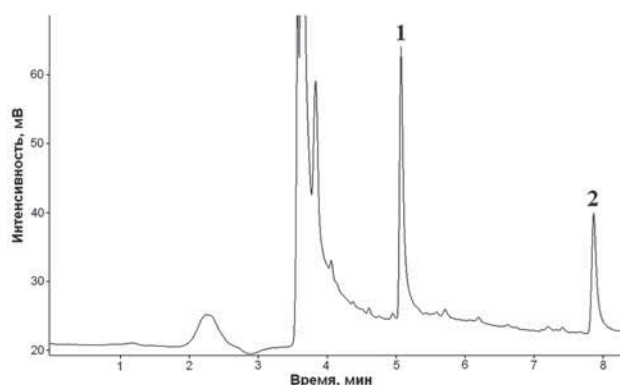


Рис. 1. Хроматограмма, иллюстрирующая определение фенола в экстракте из образца почвы в виде его бромпроизводного: 1 – 2,4,6-трихлорфенол (внутренний стандарт); 2 – 2,4,6-трибромфенол. Условия хроматографического разделения указаны в тексте

Fig. 1. Chromatogram illustrating the quantification of phenol in an extract from the soil as its brominated derivative: 1 – 2,4,6-trichlorophenol (internal standard); 2 – 2,4,6-tribromophenol. The chromatographic separation conditions are described in the text

устройства, обработки образца почвы ультразвуком или путем настаивания суспензии почвы при комнатной температуре. Далее экстракт отфильтровывали и проводили нейтрализацию, добавляя раствор кислоты или щелочи до значения pH = 6–8. К нейтрализованному экстракту добавляли 0.5 см<sup>3</sup> раствора сульфата меди (0.2 моль/дм<sup>3</sup>) и пропускали его через стеклянную колонку, содержащую 2 г оксида алюминия. Очищенный экстракт (20 см<sup>3</sup>) собирали в градуированную стеклянную пробирку и проводили бромирование фенола 1 см<sup>3</sup> бромной воды (0.02 моль/дм<sup>3</sup>) в течение 1 мин. После завершения бромирования, избыток брома удаляли добавлением 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия (0.04 моль/дм<sup>3</sup>). Далее в пробирку вводили внутренний стандарт – 0.1 см<sup>3</sup> раствора 2,4,6-трихлорфенола (2 мкг/см<sup>3</sup>), толуол (0.5 см<sup>3</sup>) и экстрагировали аналиты в течение 5 мин. После расслаивания фаз 1–3 мм<sup>3</sup> толуольного экстракта анализировали методом ГХ-ДЭЗ (рис. 1). Расчет содержания фенола в образце почвы проводили методом внутреннего стандарта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Выбор экстрагирующего раствора.** В качестве возможных экстрагирующих растворов фенола из почвы рассматривали водные растворы серной кислоты ( $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>), гидроксида калия ( $c(\text{KOH}) = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>) и водно-этанольные смеси. Выбор водных растворов кислоты и щелочи обусловлен тем, что в сильноокислых и сильнощелочных средах фенол переходит в ионизированные формы: в щелочной среде образуются фенолят-ионы, в кислой – наблюдается эффект протонизации фенола. По сравнению с молекуляр-

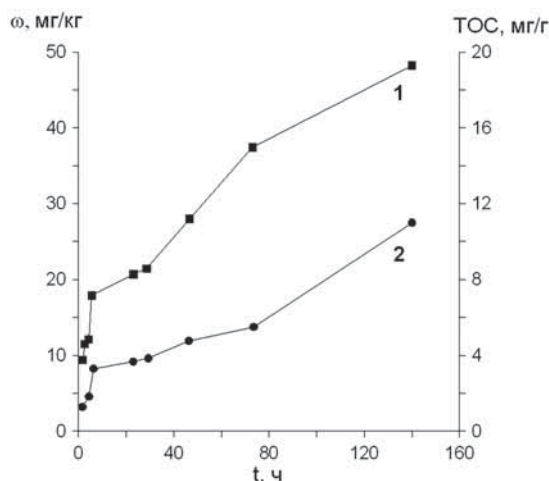


Рис. 2. Корреляция между содержанием фенола (1) и общим содержанием углерода органических соединений (2) в экстракте из почвы горизонта  $O_1$ ; экстрагент – водный раствор серной кислоты,  $\varphi(H_2SO_4) = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>

Fig. 2. Correlation between the phenol concentration (1) and the total organic carbon (2) in the extract from the soil horizon  $O_1$ ; extractant – aqueous solution of sulfuric acid,  $\varphi(H_2SO_4) = 0.05$  mol·l<sup>-1</sup>

ной формой ионизированные формы фенола должны образовывать более прочные гидраты и соответственно лучше экстрагироваться из почвы. В водно-этанольных смесях первый компонент обеспечивает эффективное набухание почвенной матрицы, а второй – повышает растворимость фенола в экстрагенте.

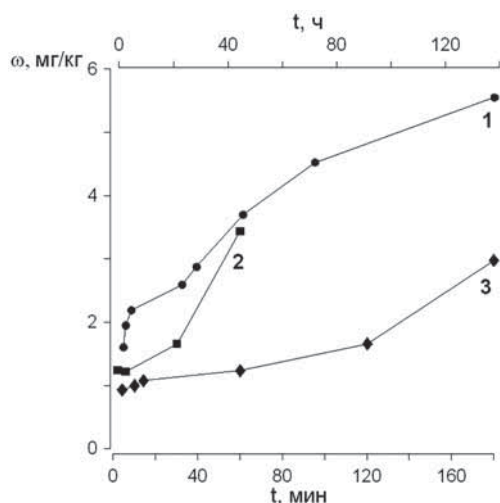


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения фенола из почвы горизонта  $A_2B$ : 1 – настаивание суспензии почвы, ч; 2 – ультразвуковая обработка (135 Вт), мин; 3 – механическое перемешивание (100 колебаний/мин), минут; экстрагент – водный раствор серной кислоты,  $\varphi(H_2SO_4) = 0.05$  моль/дм<sup>3</sup>

Fig. 3. Kinetic curves of phenol extraction from the soil horizon  $A_2B$ : 1 – infusing soil suspension, h; 2 – ultrasonic treatment (135 W), min; 3 – mechanical stirring (100 swing/min), min; extractant – aqueous solution of sulfuric acid,  $\varphi(H_2SO_4) = 0.05$  mol·l<sup>-1</sup>

Экстрагирование фенола из органогенного и минерального горизонтов почвы водным раствором серной кислоты в режиме настаивания дает для обоих горизонтов кинетические кривые сходного вида (рис. 2 и 3, кривая 1) – наблюдается постепенное увеличение количества экстрагируемого фенола, причем предел экстракции не достигается даже после 140 часов контакта почвы с экстрагентом.

Интенсификация процесса путем ультразвуковой обработки суспензии почвы в течение одного часа или ее механического перемешивания в течение двух часов принципиально не меняет характера кривых и также не приводит к появлению предела экстракции (рис. 3, кривые 2 и 3).

Аналогичным образом изменяется и содержание фенола в экстракте при экстрагировании его из почвы водным раствором гидроксида калия ( $c(KOH) = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>). Как для органогенного, так и для минерального горизонтов почвы, зависимость содержания фенола в экстракте от времени экстрагирования сохраняются даже при контакте почвы с щелочным раствором в течение нескольких недель (рис. 4, кривая 1).

Отсутствие предела экстракции фенола при извлечении как щелочным, так и кислым водным раствором можно объяснить усилением гидролиза органического вещества почвы и переходом в экстракт гумусовых веществ, деструкция которых, по-видимому, также ускоряется и сопровождается продуцированием фенола сверх нативного, находившегося первоначально в образце почвы.

Предположение о деструкции почвенной матрицы при ее контакте с экстрагентом подтверждается корреляцией между содержанием фенола и общим содержанием углерода органических со-

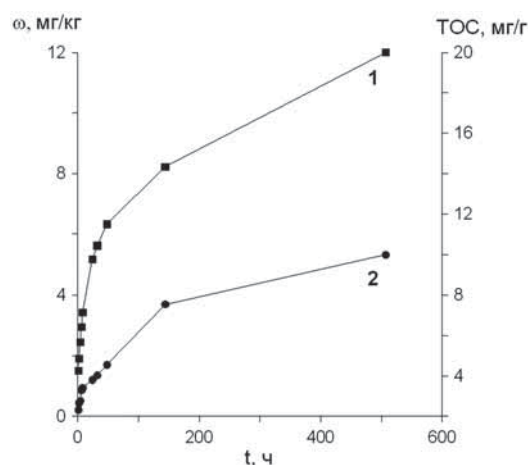


Рис. 4. Корреляция между содержанием фенола (1) и общим содержанием углерода органических соединений (2) в экстракте из почвы; горизонт  $A_2B$ ; экстрагент – водный раствор гидроксида калия,  $c(KOH) = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup>

Fig. 4. Correlation between the phenol concentration (1) and the total organic carbon (2) in the extract from the soil horizon  $A_2B$ ; extractant – aqueous solution of potassium hydroxide,  $c(KOH) = 0.1$  mol·l<sup>-1</sup>



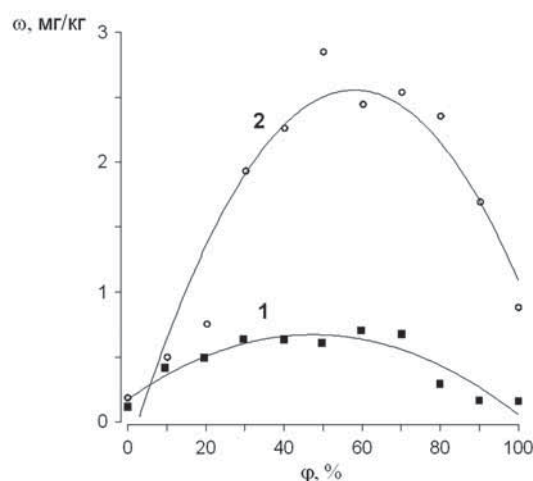


Рис. 5. Зависимость массовой доли извлеченного из почвы фенола ( $\omega$ ) от объемной доли этанола ( $\phi$ ) в экстрагенте при настаивании суспензии почвы в течение 24 часов: 1 – горизонт  $A_2B$ , 2 – горизонт  $O_1$

Fig. 5. Mass fraction of the phenol extracted from the soil ( $\omega$ ) as a function of the volume fraction of ethanol ( $\phi$ ) in the extractant when the soil suspension is infused for 24 hours: 1 – soil horizon  $A_2B$ , 2 – soil horizon  $O_1$

единений (ТОС) в экстракте (рис. 2 и 4, кривая 2). С увеличением времени экстрагирования, между этими характеристиками установлены высокие коэффициенты корреляции как для горизонта  $O_1$  ( $R^2 = 0.89$ ), так и для  $A_2B$  ( $R^2 = 0.84$ ).

Следует отметить, что в щелочных растворах деструкция гумусовых веществ протекает значительно глубже, чем в кислых средах. Так, например, при определении содержания фенола в одних и тех же образцах почвы в случае щелочной экстракции эти значения в 4-6 раз выше (табл. 1).

Для получения достоверной информации о содержании фенола в почве необходим экстрагент, который бы не разрушал почвенную матрицу и обеспечивал высокую степень извлечения фенола из исследуемого образца. В связи с этим были предложены водно-этанольные смеси, при использовании которых, с одной стороны, исключается смещение в кислую или щелочную область значений pH, с другой стороны, при сохранении хорошей смачиваемости почвенного образца, значительно повышается растворимость фенола в экстрагенте.

Для определения оптимального соотношения компонентов в экстрагенте были исследованы водно-этанольные смеси с различной объемной долей спирта при одинаковом времени настаивания суспензии почвы – 24 ч. Установлено, что для обоих горизонтов почвы максимальная степень извлечения фенола достигается для смесей с объемной долей спирта в интервале 40-70 % (рис. 5). Для дальнейших исследований в качестве экстрагента была использована водно-этанольная смесь с объемной долей спирта 50 %.

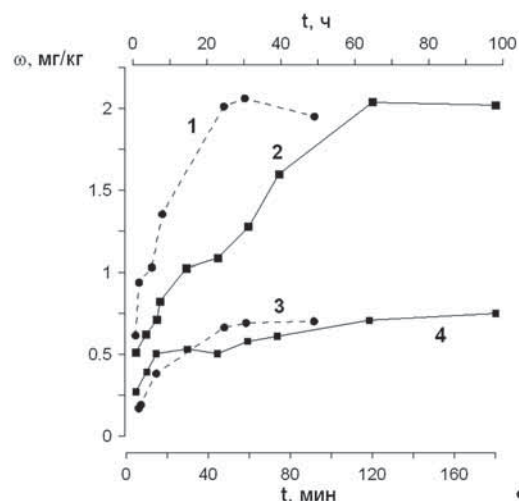


Рис. 6. Кинетические кривые извлечения фенола из почвы при настаивании (1 и 3, ч) и механическом перемешивании (2 и 4, мин) для горизонта  $O_1$  (1 и 2) и  $A_2B$  (3 и 4); экстрагент – водно-этанольная смесь,  $\phi(C_2H_5OH) = 50$  % об.

Fig. 6. Kinetic curves of phenol extraction from the soil by infusing (1 and 3, h) and mechanical stirring (2 and 4, min) for the soil horizon  $O_1$  (1 and 2) and  $A_2B$  (3 and 4); extractant – water/ethanol mixture,  $\phi(C_2H_5OH) = 50$  %

**Оптимизация условий проведения экстракции.** На рис. 6 представлены кинетические кривые извлечения фенола из органогенного и минерального горизонтов почвы водно-этанольной смесью в режиме настаивания (кривые 1 и 3). Предел экстракции фенола для обоих горизонтов почвы достигается через 30 часов. Более длительное настаивание может приводить даже к уменьшению количества фенола (рис. 6, кривая 1), что может быть связано с протеканием окислительных процессов. В связи с этим, для уменьшения времени экстрагирования фенола была проведена интенсификация этого процесса за счет механического перемешивания суспензии почвы.

Кинетические кривые извлечения фенола водно-этанольной смесью в режиме механического перемешивания для обоих горизонтов почвы имеют сходный характер (рис. 6, кривые 2 и 4) – максимальное извлечение целевого компонента происходит при двухчасовой экстракции. Видно, что содержание фенола в экстракте для обоих горизонтов почвы стремится к одному значению, как в случае настаивания, так и случае механического перемешивания. Достижение предела извлечения фенола при экстрагировании водно-этанольной смесью из разных типов почв указывает на отсутствие деструктивных процессов при контакте экстрагента с почвенной матрицей.

В табл. 2 приведены результаты проверки правильности методики определения фенола в почве, полученные методом добавки. Диапазон измерений массовой доли фенола в почве составляет от 0.01 до 10 мг/кг, предел обнаружения 0.005 мг/кг, от-

Таблица 2

Результаты определения фенола в образцах почвы методом «введено-найденно» ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Table 2

Quantification of phenol in soil samples by the added-found method ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Характеристика образца почвы; фенол, мг/кг	Введено, мг/кг	Найдено, мг/кг	$s_r$
Торфяно-глеевая почва, минеральный горизонт; $0.85 \pm 0.21$	0.6	$0.57 \pm 0.12$	0.10
Торфяно-глеевая почва, гумусовый горизонт; $4.6 \pm 1.2$	3.1	$3.0 \pm 0.7$	0.09
Торфяная почва, минеральный горизонт; $0.39 \pm 0.12$	1.0	$0.89 \pm 0.22$	0.06
Торфяная почва, переходный горизонт; $1.9 \pm 0.5$	3.0	$2.8 \pm 0.6$	0.07
Торфяная почва, торфяной горизонт; $17 \pm 4$	16.7	$18 \pm 3$	0.05

носительная погрешность измерения в указанном диапазоне не превышает 35 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что водные растворы кислот или щелочей не могут быть использованы для извлечения фенола из почвы. Применение в аналитическом цикле таких экстрагирующих растворов сопровождается деструкцией органического вещества почвы, одним из продуктов которой является фенол. Для извлечения фенола из почвы нами рекомендована водно-этанольная смесь ( $\varphi(C_2H_5OH) = 50$  % об.). Показано, что применение таких смесей в качестве экстрагента не оказывает жесткого воздействия на органическое вещество почвы и не вызывает его деструкцию.

Результаты данного исследования были использованы при подготовке к аттестации методики измерений массовой доли фенола в почвах методом капиллярной газовой хроматографии [23].

## ЛИТЕРАТУРА

- Елин Е.С. Фенольные соединения в биосфере. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 392 с.
- ГОСТ 17.4.2.01-81. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния. М.: Стандартинформ, 1994. 12 с.
- СанПиН 2.1.7.1287-03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. М.: Информационно-издательский центр Госкомсанэпиднадзора России, 2003. 19 с.
- МУ 2.1.7.730-99. Гигиенические требования к качеству почвы населенных мест. М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1999. 8 с.
- EPA Method 3550C: Ultrasonic Extraction. Washington: EPA, 2007. 17 p.
- EPA Method 3540C: Soxhlet extraction. Washington: EPA, 1996. 8 p.
- Czaplicka M. Determination of phenols and chlorophenols in bottom sediments // *Chromatographia*. 2001. V. 53, suppl. 1. P. S470-S473.
- Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs / A. Egizabal [et al.] // *The Analyst*. 1998. V. 123, № 8. P. 1679-1684.
- Santana C.M., Ferrera Z.S., Rodriguez J.J.S. Use of polyoxyethylene-6-lauryl ether and microwave-assisted extraction for the determination of chlorophenols in marine sediments // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V. 524, № 1-2. P. 133-139.
- Santana C.M., Ferrera Z.S., Rodriguez J.J.S. An environmentally friendly method for the extraction and determination

of priority phenols in soils using microwave-assisted micellar extraction // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005. V. 382, № 1. P. 125-133.

11. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry / M. Alonso [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 823, № 1-2. P. 231-239.

12. Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe-based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry/mass spectrometry / J.A. Padilla-Sanchez [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2010. V. 1217, № 36. P. 5724-5731.

13. Determination of the total phenol content of soils by high speed liquid chromatography with electrochemical detection / C. Webster [et al.] // *Journal of High Resolution Chromatography*. 1993. V. 16, № 9. P. 549-551.

14. Fast determination of phenols in contaminated soils / R. Baccocchi [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2001. V. 911, № 1. P. 135-141.

15. ПНД Ф 16.1:2.3:3.44-05. Методика выполнения измерений массовой доли летучих фенолов в пробах почв, осадках сточных вод и отходов фотометрическим методом после отгонки с водяным паром. М.: Стандартинформ, 2005. 17 с.

16. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water / J. Kronholm [et al.] // *J. Chromatogr. A*. 2004. V. 1022, № 1-2. P. 9-16.

17. Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М. Извлечение и газохроматографическое определение фенола и крезолов в почве // *Ж. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 2. С. 188-191.

18. Chen J.-L., Liu C.-Y. Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical-fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase // *Analytica Chimica Acta*. 2005. V. 528, № 1. P. 83-88.

19. Lehtonen T., Peuravuori J., Pihlaja K. Degradative analysis of aquatic fulvic acid: CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and helium atmospheres // *Analytica Chimica Acta*. 2004. V. 511, № 2. P. 349-356.

20. Synthesis of amino-phenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: A multi-analytical techniques approach / A.-V. Jung. // *Organic Geochemistry*. 2005. V. 36, – № 9. P. 1252-1271.

21. Груздев И.В., Зенкевич И.Г., Кондратенко Б.М. Дериватизация при газохроматографическом определении следов фенолов и анилинов в водных средах (обзор) // *Успехи химии*. 2015. Т. 84, № 6. С. 653-664.

22. Пат. РФ 2344417. Способ определения фенола в водных средах / Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Шапчиц Т.Н. Опубл. 20.01.09, Бюл. № 2. 4 с.
23. Методика измерений № 88-17641-003-2016 (ФР.1.31.2016.23499). Почва. Методика измерений массовой доли фенола методом капиллярной газовой хроматографии. Сыктывкар, 2016. 40 с.

## REFERENCES

- Elin E.S. *Fenol'nye soedineniia v biosfere* [Phenolic compounds in the biosphere]. Novosibirsk, Siberian branch of the RAS Publ., 2001. 392 p. (in Russian).
- GOST 17.4.2.01-81. *Pochvy. Nomenklatura pokazatelei sanitarnogo sostoiianiia* [State Standard 17.4.2.01-81. Soils. Nomenclature of indicators of sanitary situation]. Moscow, Standartinform Publ., 1994. 12 p. (in Russian).
- SanPiN 2.1.7.1287-03. *Sanitarno-epidemiologicheskie trebovaniia k kachestvu pochvy*. [Sanitary rules and regulations 2.1.7.1287-03. Sanitary and epidemiological requirements to soil quality]. Moscow, The Information and Publishing Center of the State Committee for Sanitary and Epidemiological Control of Russia, 2003. 19 p. (in Russian).
- MU 2.1.7.730-99. *Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu pochvy naselennykh mest*. [Guidelines 2.1.7.730-99. Hygienic requirements to the quality of soil in populated areas]. Moscow, Information and Publishing Center of the Ministry of Health of Russia, 1999. 8 p. (in Russian).
- EPA Method 3550C: Ultrasonic Extraction. Washington, EPA. 2007. 17 p.
- EPA Method 3540C: Soxhlet extraction. Washington, EPA. 1996. 8 p.
- Czaplicka M. Determination of phenols and chlorophenols in bottom sediments. *Chromatographia*, 2001, vol. 53, suppl. 1, pp. S470-S473. doi: 10.1007/BF02490380.
- Egizabal A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernández L.A., Madariaga J.M. Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs. *The Analyst*, 1998, vol. 123, no. 8, pp. 1679-1684. doi: 10.1039/a802117a.
- Santana C.M., Ferrera Z.S., Rodriguez J.J.S. Use of polyoxyethylene-6-lauryl ether and microwave-assisted extraction for the determination of chlorophenols in marine sediments. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 524, no. 1-2, pp. 133-139. doi: 10.1016/j.aca.2004.03.085
- Santana C.M., Ferrera Z.S., Rodriguez J.J.S. An environmentally friendly method for the extraction and determination of priority phenols in soils using microwave-assisted micellar extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 382, no. 1, pp. 125-133. doi: 10.1007/s00216-005-3167-7
- Alonso M., Puig D., Silgoner I., Grasserbauer M., Barcelo D. Determination of priority phenolic compounds in soil samples by various extraction methods followed by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1998, vol. 823, no. 1-2, pp. 231-239. doi: 10.1016/S0021-9673(98)00110-1.
- Padilla-Sanchez J.A., Plaza-Bolanos P., Romero-Gonzalez R., Garrido-Frenich A., Vidal J.L.M. Application of a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe-based method for the simultaneous extraction of chlorophenols, alkylphenols, nitrophenols and cresols in agricultural soils, analyzed by using gas chromatography-triple quadrupole-mass spectrometry/mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 2010, vol. 1217, no. 36, pp. 5724-5731. doi: 10.1016/j.chroma.2010.07.004.
- Webster C., Smith M., Wilson P., Cooke M. Determination of the total phenol content of soils by high speed liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1993, vol. 16, no. 9, pp. 549-551. doi: 10.1002/jhrc.1240160909.
- Bacchiocchi R., Attina M., Lombardi G., Boni M.R. Fast determination of phenols in contaminated soils. *J. Chromatogr. A*, 2001, vol. 911, no. 1, pp. 135-141. doi: 10.1016/S0021-9673(00)01249-8.
- PND F 16.1:2.3:3.44-05. *Metodika vypolneniia izmerenii massovoi doli letuchikh fenolov v probakh pochv, osadkakh stochnykh vod i otkhodov fotometricheskimi metodami posle otgonki s vodianym parom*. [Environmental regulatory document of the federal level 16.1:2.3:3.44-05. Technique to measure mass fraction of volatile phenols in soil samples, sewage sludge and waste by photometric method after distillation phenols with water vapor]. Moscow, Standartinform Publ., 2005. 17 p. (in Russian).
- Kronholm J., Revilla-Ruiz P., Porras S.P., Hartonen K., Carabias-Martinez R., Riekkola M.L. Comparison of gas chromatography-mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds extracted from solid matrices with pressurized hot water. *J. Chromatogr. A*, 2004, vol. 1022, no. 1-2, pp. 9-16. doi: 10.1016/j.chroma.2003.09.052.
- Korenman Y.I., Gruzdev I.V., Kondratenok B.M. Extraction and Gas-Chromatographic Determination of Phenol and Cresols in Soil. *Journal of Analytical Chemistry*, 2001, vol. 56, no. 2, pp. 166-169. doi: 10.1023/A:1009454921064.
- Chen J.L., Liu C.Y. Optimization of preconcentration and isolation for the determination of 15 phenols by supercritical-fluid extraction and gas chromatography with metallomesogenic stationary phase. *Analytica Chimica Acta*, 2005, vol. 528, no. 1, pp. 83-88. doi: 10.1016/j.aca.2004.08.064.
- Lehtonen T., Peuravuori J., Pihlaja K. Degradative analysis of aquatic fulvic acid: CuO oxidation versus pyrolysis after tetramethylammonium hydroxide treatments in air and helium atmospheres. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 511, no. 2, pp. 349-356. doi: 10.1016/j.aca.2004.02.008.
- Jung A.V., Frochet C., Parant S., Lartiges B.S., Selve C., Viriot M.L., Bersillon J.L. Synthesis of amino-phenolic humic-like substances and comparison with natural aquatic humic acids: A multi-analytical techniques approach. *Organic Geochemistry*, 2005, vol. 36, no. 9, pp. 1252-1271. doi: 10.1016/j.orggeochem.2005.04.004.
- Gruzdev I.V., Zenkevich I.G., Kondratenok B.M. Derivatization in gas chromatographic determination of phenol and aniline traces in aqueous media. *Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 6, pp. 653-664. doi: 10.1070/RCR4553.
- Gruzdev I.V., Kondratenok B.M., Shapchits T.N. *Sposob opredeleniia fenola v vodnykh sredakh* [The way to determination of phenol in aqueous media]. Patent RF, no. 2344417, 2009. (in Russian).
- Metodika izmerenii № 88-17641-003-2016 (FR.1.31.2016.23499). *Pochva. Metodika izmerenii massovoi doli fenola metodami kapillarnoi gazovoi khromatografii*. [Techniques to measure № 88-17641-003-2016. Soil. Technique to measure mass fraction of phenol by capillary gas chromatography]. Syktывkar, 2016. 40 p. (in Russian).